

PHYTOCHEMICAL REPORTS

GYROPORIN UND ATROMENTINSÄURE AUS *LECCINUM-AURANTIACUM*-KULTUREN*

ANDREAS BRESINSKY

Botanische Staatssammlung München

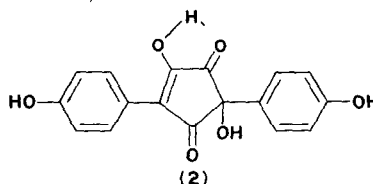
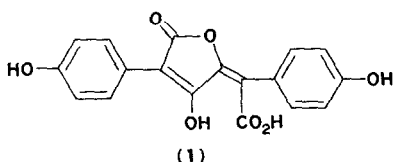
HELMUT BESL und WOLFGANG STEGLICH

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Deutschland

(Eingegangen 5 Juli 1973 Angenommen 20 Juli 1973)

Key Word Index—*Leccinum aurantiacum*, Boletaceae, fungi, diaryl cyclopentane derivatives, pulvonic acids

Über die Pigmente der Gattung *Leccinum* (Boletaceae) ist bisher nichts bekannt. Wie wir fanden, färbt sich das Kulturmedium² von *Leccinum aurantiacum* (Bull. ex Fr.) S. F. Gray nach einigen Wochen gelborange. Extraktion mit Äther und Chromatographie an acetyliertem Polyamid lieferte orangerote Kristalle, die in R_f und MS mit Atromentinsäure (1)^{3,4} übereinstimmten, sich aber beim Tupfeln mit konz. Schwefelsäure blaugrün verfärbten. Chromatographiert man das Pigment auf Kieselgel-DC-Platten (Laufmittel: Benzol–Ameisensäure–äthylester–Ameisensäure, 10:5:3) über eine längere Laufstrecke, so erkennt man unter dem gelben Fleck von 1 eine blaßgelbe Zone, die sich mit Schwefelsäure tiefblau verfärbt. Sie stimmt in dieser Hinsicht und im R_f -Wert mit Gyroporin 2 überein, das wir kürzlich aus *Gyroporus cyanescens* (Boletaceae) isolierten¹.



Das gemeinsame Vorkommen von 1 und 2 ist bemerkenswert, da beide Verbindungen *in vitro* aus Atromentin erhalten werden können^{1,3,5}. Möglicherweise verfügt *L. aurantiacum* über Enzymsysteme, die ihm sowohl die oxidative Ringöffnung des Atromentins zu 1 als auch seine Ringverengung zu 2 gestatten. 1 ist bei Boletaceen als Nebenzugabe hoher hydroxylierter Pulvinsäuren weit verbreitet. Es wurde auch aus Kulturen von *Paxillus atrotomentosus*^{6,7}, *P. panuoides*⁷ und *Omphalotus (Clitocybe) illudens*⁸ isoliert.

* Mitt. 18 über "Pilzpigmente". Mitt. 17 siehe Ref. 1.

¹ BESL, H., BRESINSKY, A., STEGLICH, W. und ZIPFEL, K. (1973) *Chem. Ber.* im Druck.

² MOSER, M. (1960) Die Gattung *Phlegmacium*. Bad Heilbrunn.

³ KOGL, F., BECKER, H., DETZEL, A. und DE VOSS, G. (1928) *Ann. Chem.* **465**, 211.

⁴ STEGLICH, W., FURTNER, W. und PROX, A. (1970) *Z. Naturforsch.* **25b**, 557.

⁵ WIKHOLM, R. J. und MOORE, H. W. (1972) *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6152; MOORE, H. W. und WIKHOLM, R. J. (1968) *Tetrahedron Letters* 5049.

⁶ GAYLORD, M. C., BENEDICT, R. G., HATFIELD, G. M. und BRADY, L. R. *J. Pharm. Sci.* **59**, 1420 (1970).

⁷ GAYLORD, M. C. und BRADY, L. R. (1971) *J. Pharm. Sci.* **60**, 1503.

⁸ SINGH, P. und ANCHEL, M. (1971) *Phytochemistry* **10**, 3259.

EXPERIMENTELLES

Leccinum aurantiacum (Kultur CBS 125 50, Nr. 64) wurde auf Moser-b-Nährmedium 6 Wochen bei 24 °C kultiviert. Der Inhalt von 25 Kulturrohren (150 ml) wurde sorgfältig mit Et_2O extrahiert, dem etwas HOAc zugesetzt worden war. Man dampfte die getrockneten Extrakte ein und chromatographierte den Rückstand an acetyliertem Polyamid 6-AC (Macherey, Nagel und Co., Duren) mit Aceton-MeOH (10:3). Nach wenig blaßgelbem Vorlauf wurde eine gelbe Zone eluiert, die nach Eindampfen und Zugabe von CHCl_3 über Nacht kristallisierte. 1,5 mg rote Kristalle nach MS identisch mit Atromentinsäure.⁴ UV (EtOH) $\lambda_{\text{max}} = 370, 258, 230 \text{ nm}$. Auftrennung mit Kieselgelfertigplatten Fa. Merck Darmstadt (Laufmittel: Benzol-HCOOEt-HCOOH 10:5:3) ergab zwei Zonen. **1**, $R_f = 0,29$ (leuchtend gelb). **2**, $R_f = 0,24$ (blaßgelb) von denen sich letztere mit konz. H_2SO_4 tiefblau verfärbte.

Anerkennung - Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Frau D. Ollig, München, sei für die technische Assistenz gedankt.

Phytochemistry 1974, Vol. 13, pp. 272 to 273. Pergamon Press. Printed in England.

HYDROXYANTHRAQUINONE PIGMENTS FROM *ASCOCHYTA PISI*

OSCAR R. RODIG, J. MICHAEL QUANTE and R. MERRIL COOMES

Department of Chemistry, University of Virginia, Charlottesville, VA 22901, U.S.A.

(Received 4 July 1973; Accepted 20 July 1973)

Key Word Index - *Ascochyta pisi*, Sphaeropsidaceae, fungi, chrysophanic acid, hydroxyanthraquinones, pachybasin.

Plant *Ascochyta pisi* (Lib.) *Source* ATCC 10954 *Importance* Pea-pod and leaf spot pathogenic fungus *Previous work* Isolation of the antibiotic, ascochitine, from the growth medium.¹

Present work We wish to report the isolation of two substances hitherto not found in this fungus. The substances proved to be the closely related anthraquinone pigments, pachybasin and chrysophanic acid, the former occurring in the larger amount. The substances were initially obtained from the culture medium, but the mycelium was subsequently found to contain much larger amounts. The coexistence of these anthraquinones has also been reported in *Pachybasium candidum* Sacc.,² *Phoma foveata* Foister,³ *Trichoderma viride* Pers. ex Fr.,⁴ and *Aspergillus crystallinus* Kwon and Fennell,⁵ but this is the first instance where they have been isolated from the culture medium.

EXPERIMENTAL

MR spectra are uncorrected. NMR spectra were recorded on a Perkin-Elmer Hitachi R-20 or a Varian HA-100 spectrometer, IR spectra on a Perkin-Elmer Model 257 Grating IR spectrometer, UV spectra on a Coleman-Hitachi Recording Spectrophotometer Model EPS-3T and MS on a Perkin-Elmer RMU-6E low resolution spectrometer or on an Associated Electronics Industries MS-902 spectrometer equipped with a dual EI/CI source.⁶

¹ BERTINI, S. (1956) *Annali Sperimentali Agraria (Rome)* **11**, 545.

² SHIBATA, S. and TAKIDO, M. (1955) *Pharm. Bull. (Tokyo)* **3**, 156.

³ BICK, I. R. C. and RHEE, C. (1966) *Biochem. J.* **98**, 112.

⁴ SLATER, G. P., HASKINS, R. H., HOGGI, L. R. and NESBITT, L. R. (1967) *Can. J. Chem.* **45**, 92.

⁵ FARLEY, T. M. (1965) *Dissemination Abstr.* **25**, 6193.

⁶ BREGGS, D., VISTAL, M. L., FAIR, H. M. and MILLER, G. W. A. (1971) *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 244.